

Expectativa de respostas:

FISICO QUIMICA

Questão 1

Como a energia interna de um gás perfeito depende somente da temperatura ($U_m(T) = U_m(0) + 3/2 RT$) e independe do volume que as moléculas ocupam; portanto, numa transformação isotérmica, $\Delta U = 0$. Como $\Delta U = 0$ nos dois processos, da Primeira Lei da Termodinâmica, $q = -w$ em qualquer deles. No Processo 1, quando o gás sofre uma expansão livre, a pressão externa é 0, de modo que $w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ext} dV = 0$ e $q = 0$.

No Processo 2, o trabalho é dado pela equação $w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$.

Substituindo os valores, temos:

$$w = -1,00 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{44,8}{22,4} = -1573 \text{ J} = -1,57 \text{ kJ}$$

Como $q = -w$, $q = +1,57 \text{ kJ}$.

Questão 2

Para saber se a reação é de primeira ou segunda ordem, o candidato deverá utilizar a lei de velocidade para cada caso, linearizá-la, fazer uma regressão linear com os dados, analisar o valor de r_2 e, com base nesses resultados, julgar qual é ordem de reação para depois calcular, então, a constante de velocidade.

Para uma reação de primeira ordem, a lei de velocidade é dada pela seguinte equação: $\ln[X] = \ln[X]_0 - kt$, onde o coeficiente angular desta reta dá o valor da constante de velocidade.

Para uma reação de segunda ordem, a lei de velocidade é dada pela seguinte equação:

$$\frac{1}{[X]} = \frac{1}{[X]_0} + kt, \text{ onde o coeficiente angular desta reta dá o valor da constante de}$$

velocidade.

Como a pressão parcial do gás é proporcional à sua concentração (se admitirmos um comportamento de gás perfeito), podemos utilizar os valores de pressão parcial no lugar de concentração molar presente nas equações acima citadas. Dessa forma, para uma reação de primeira ordem, a equação da reta obtida é: $y = -3,60 \times 10^{-4}x + 2,39$ ($r^2 = 1,00$) e no para uma reação de segunda ordem, a equação da reta obtida é $y = 7,30 \times 10^{-5}x + 0,0678$ ($r^2 = 0,958$). Como a melhor correlação é conseguida quando os dados são ajustados à equação de primeira ordem, o coeficiente angular obtido para esta regressão será a nossa constante de velocidade. Dessa forma, $k = 3,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Questão 3

- a) Para a maioria das reações, as constantes de velocidade aumentam com a temperatura. Experimentalmente, observa-se que a dependência da constante de velocidade com a temperatura segue a equação de Arrhenius:

$\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$, onde k_r é a constante de velocidade, A é o fator pré-exponencial e E_a é a energia de ativação. O parâmetro E_a é obtido a partir do coeficiente angular da reta ($-E_a/R$). Dessa forma, através de uma regressão linear com os dados de $1/T$ vs. $\ln k_d$, o candidato deverá encontrar os seguintes valores para cada um dos iniciadores:

$$E_a (\text{AIBN}) = 124 \text{ kJ/mol}$$

$$E_a (\text{KPS}) = 81,4 \text{ kJ/mol}$$

- b) Como a reação de dissociação é de primeira ordem, o tempo de meia-vida pode ser calculado pela seguinte equação:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d}$$

Ao substituir os valores de k_d a 60°C , o candidato deverá encontrar os seguintes valores:

$$\text{Para o AIBN: } t_{1/2} = 82029 \text{ s}$$

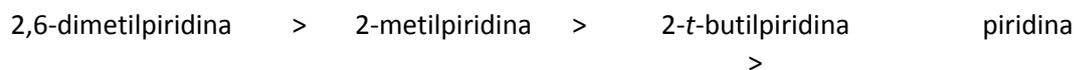
$$\text{Para o KPS: } t_{1/2} = 6,4 \text{ s}$$

Como o tempo de meia-vida do KPS é muito menor que a do AIBN, espera-se que a reação de polimerização usando KPS como iniciador apresentará uma conversão de monômero a polímero muito menor que a do AIBN.

INORGANICA

Questão 1

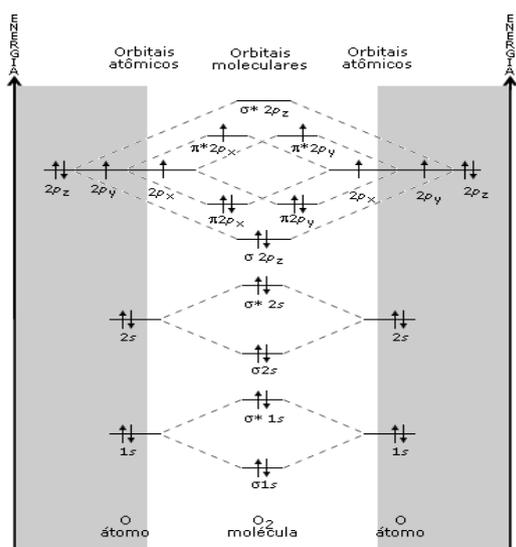
A ordem:



Corresponde ao esperado para a doação de elétrons por grupos alquila; uma vez que o grupo *t*-butila possuem efeitos estéricos e indutivos que se anulam. A adição de átomos de flúor ou grupos metilas ligados ao boro e os grupos sobre a posição *orto* das piridinas substituídas interferem uns com os outros, quando as moléculas se aproximam umas das outras, então a reação com as piridinas é menos favorável. A interferência é maior com a piridina 2,6 substituída e ainda maior com a piridina substituída *t*-butílica.

Questão 2

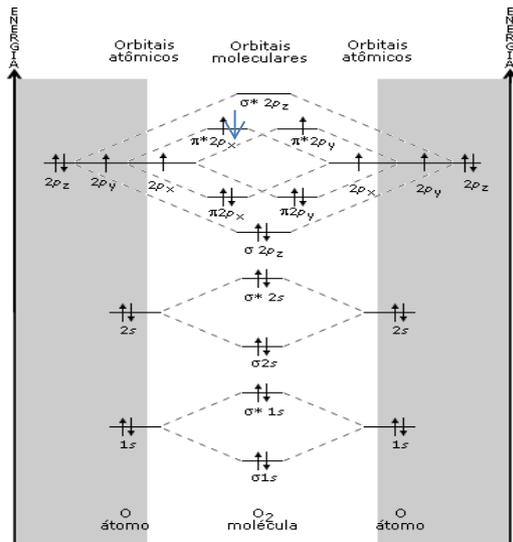
A molécula de O₂ tem 12 elétrons de valência que são distribuídos no diagrama da seguinte forma:



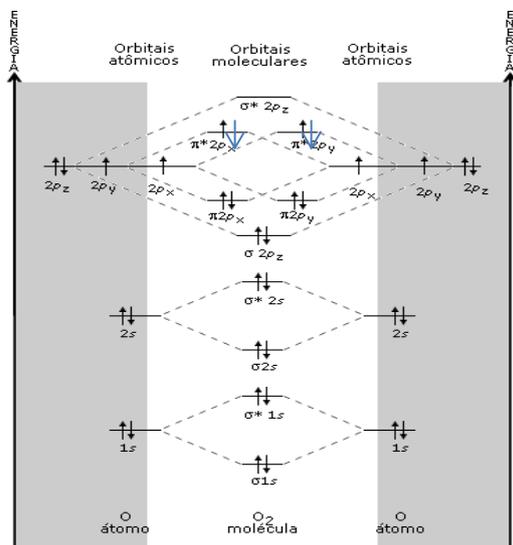
Configuração é: $1\sigma^2 1\sigma^{2*} 2\sigma^2 2\sigma^{2*} 2\sigma_{pz}^2 2\sigma_{py}^2 2\sigma_{px}^2$
 $2\pi_{px}^{1*} 2\pi_{py}^{1*}$

Para O₂⁻¹:

Configuração é: $1\sigma^2 1\sigma^{2*} 2\sigma^2 2\sigma^{2*} 2\sigma_{pz}^2 2\sigma_{py}^2 2\sigma_{px}^2$
 $2\pi_{px}^{2*} 2\pi_{py}^{1*}$



Para O_2^{-2} :

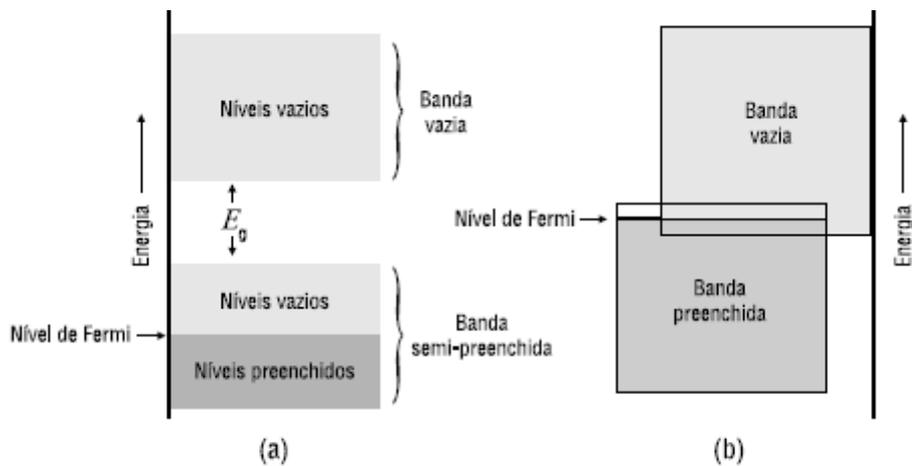


Configuração é: $1\sigma^2 1\sigma^{2*} 2\sigma^2 2\sigma^{2*} 2\sigma_{pz}^2 2\sigma_{py}^2 2\sigma_{px}^2$
 $2\pi_{px}^{2*} 2\pi_{py}^{2*}$

Questão 3

1. A combinação linear de N OA resulta na formação de N OM, cujas diferenças de energia entre os OMs formados são tanto menores quanto maior for o número de átomos que formam as ligação. Como conseqüência, o espaçamento entre os níveis de energia dos OM diminui consideravelmente, tornando-se tão próximos uns dos outros, que, em lugar de níveis discretos de energia, como ocorre em moléculas pequenas, teremos um conjunto de níveis ou estados de energia, com intervalo virtualmente contínuo. Tais intervalos são chamados de bandas de energia. Quando a banda de energia é formada por sobreposição de AO de valência e está cheia ou parcialmente preenchida com elétrons é denomina banda de valência. A banda de energia formada a partir da sobreposição de orbitais s é denominada banda s e banda p, quando é formada por combinação de orbitais atômicos p. A banda d é igualmente constituída pela sobreposição de OA d. Essas bandas apresentam largura variável, dependendo da força de interação (força da ligação) entre os átomos que compõem os sólidos. Quanto mais efetiva for a sobreposição entre

os OA de átomos vizinhos, maior será a força de interação entre eles e mais larga será a banda. Nos metais, a banda de valência está parcialmente preenchida e existem duas estruturas possíveis para ela, as quais estão representadas abaixo. A Figura a ilustra a estrutura de bandas de energia característica dos metais que possuem apenas um elétron nos orbitais s , como cobre (Cu), sódio (Na), potássio (K), e a b mostra a superposição de uma banda vazia com uma banda cheia. Essa superposição ocorre nos sólidos metálicos formados por elementos cujo orbital ns encontra-se com dois elétrons. Como exemplo, podemos citar os sólidos metálicos formados pelos elementos do grupo 2 da tabela periódica.



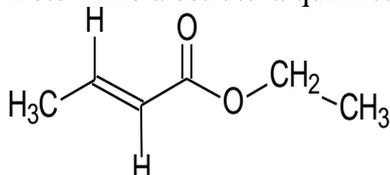
- (a) Estrutura de bandas de energia característica dos metais que tenham apenas um elétron nos orbitais de valência. (b) Estrutura de bandas dos sólidos formados por metais que tenham o orbital s de valência cheio e os orbitais p vazios.

ORGANICA

Questão 1

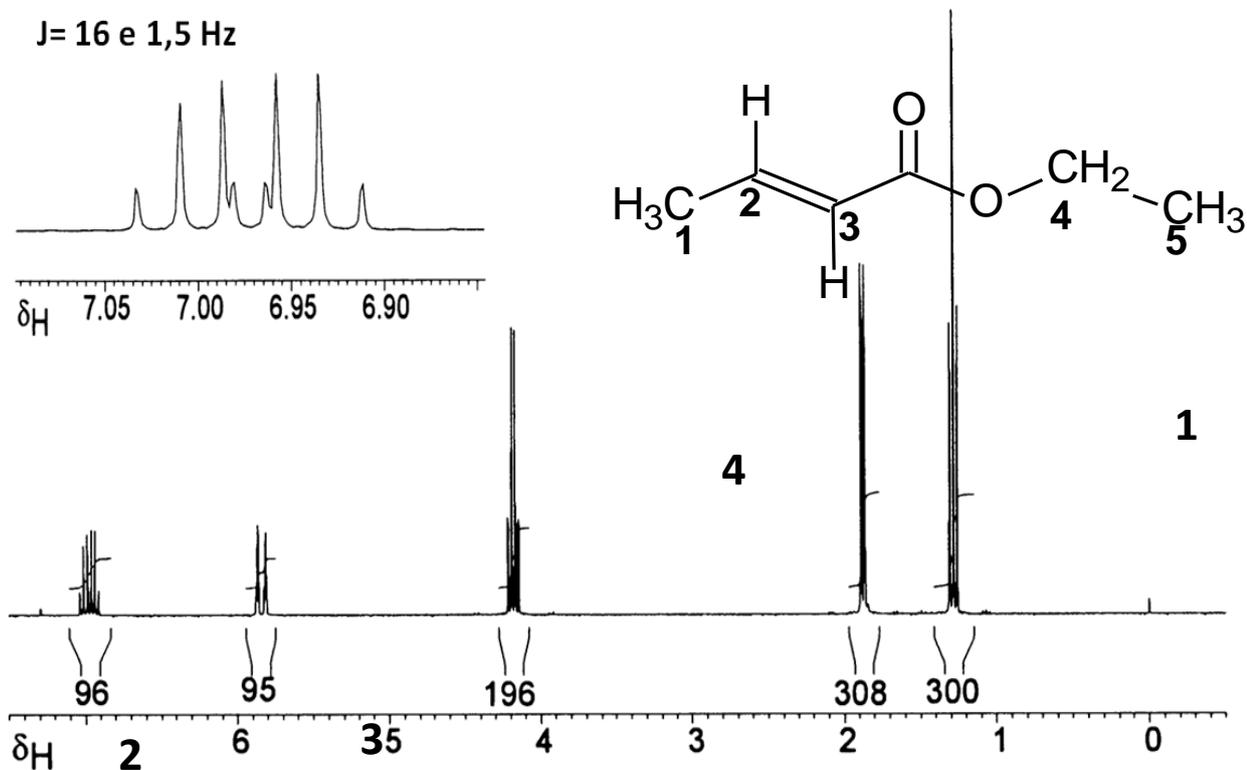
O conjunto de espectros a seguir pertencem a uma substância química de fórmula $C_6H_{10}O_2$, sobre estes dados responda os itens abaixo:

- a) Determine a estrutura química dessa substância.



- b) Atribua cada sinal do espectro de RMN 1H ao seu respectivo hidrogênio na molécula.

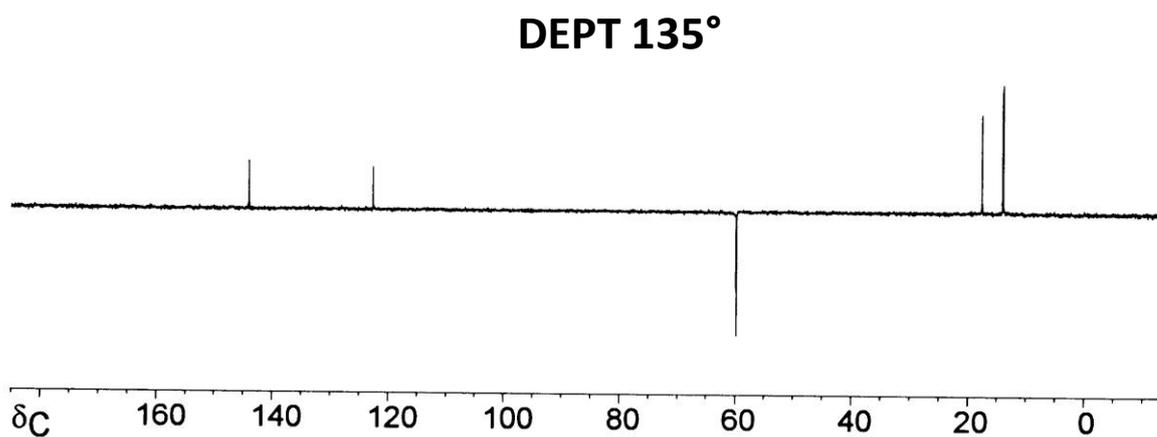
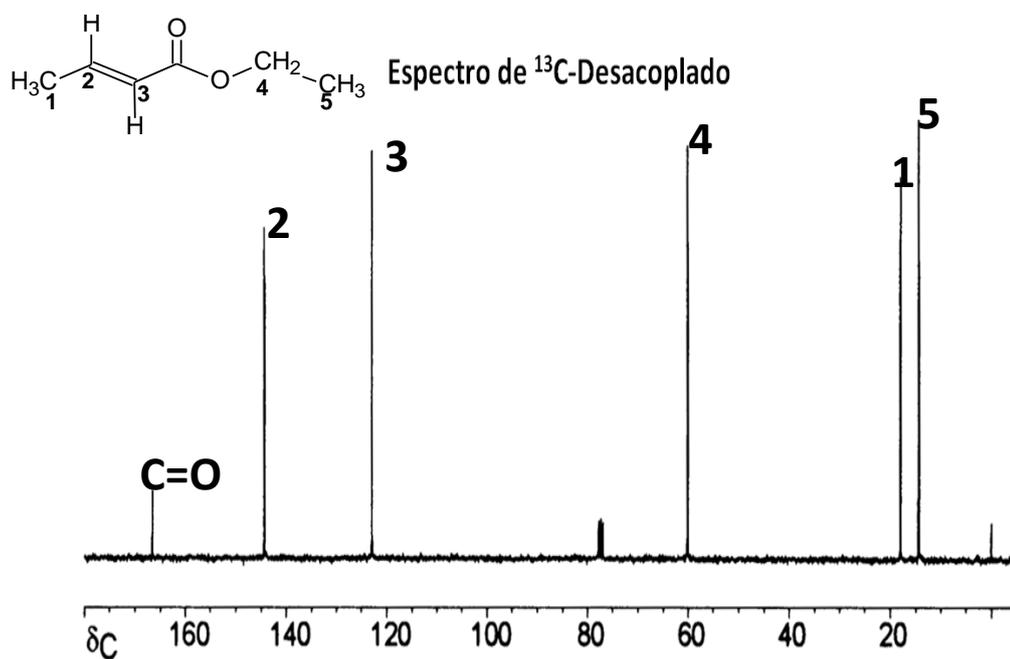
Espectro de 1H (c/ expansão)



- c) Justifique a estrutura proposta com base nos deslocamentos químicos de RMN de 1H e ^{13}C .

Justificar os valores de deslocamento químico observado nos espectros com base na eletronegatividade dos átomos e nos efeitos indutivos e de ressonância. O espectro de RMN 1H apresentou sinais entre δ 5,5-7,0, característicos de hidrogênios ligados a carbono sp^2 , sinal em δ 4,2 característico de hidrogênio ligado a carbono oxigenado e sinais correspondentes a duas metilas em δ 1,3 e 1,9. A uma dupla ligação de estereoquímica trans foi determinada pela sua constante de acoplamento, $J=10$ Hz. O

espectro de RMN ^{13}C exibiu 6 linhas espectrais compatíveis com a estrutura de um éster a,b-insaturado, devido a presença dos sinais em aproximadamente δ 168, 145 e 123. E os sinais em δ 60 e 15, confirmaram a presença da etoxila.



Questão 2

Com relação ao 2,3-dicloro-butano, responda:

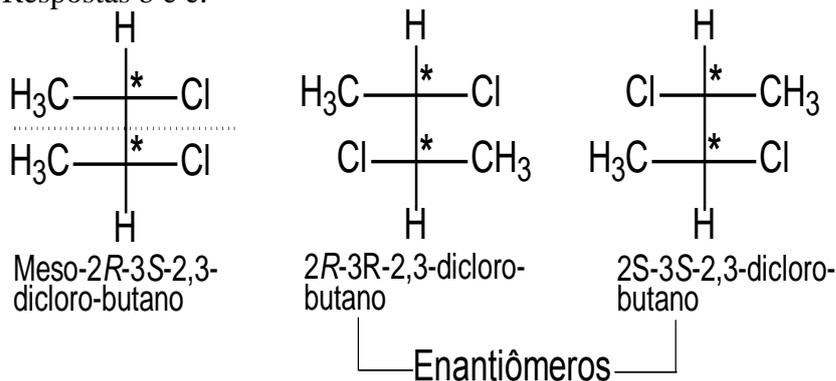
a) Quantos estereoisômeros são possíveis? Especifique a configuração (R/S) de cada carbono assimétrico.

O 2,3-dicloro-butano possui dois centros quirais iguais e apenas uma par de enantiômeros e composto meso.

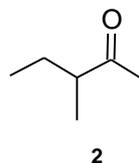
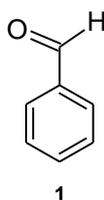
b) Desenhe os estereoisômeros em projeções de Fisher assinalando os carbonos assimétricos com asterisco.

c) Especifique os estereoisômeros como enantiômeros, diastereoisômeros ou formas meso.

Respostas b e c:



Questão 3



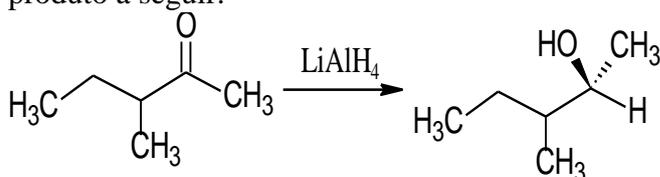
Responda os itens a seguir, considerando os derivados carbonílicos 1 e 2.

a) Descreva os fatores responsáveis pela diferença de reatividade entre 1 e 2.

O composto 2 tem maior impedimento estérico e o carbono carbonílico é menos eletrofílico, pois apresenta dois efeitos indutivos doadores. Sendo o composto 1, estruturalmente e eletronicamente, mais reativo que o composto 2.

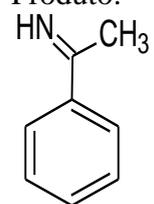
b) Escreva a estrutura, considerando os fatores estereoquímicos envolvidos, do produto majoritário da reação de 2 com LiAlH_4 .

Explicar o curso estereoquímico pelo modelo de Cram ou Felkin-Anh para gerar o produto a seguir.

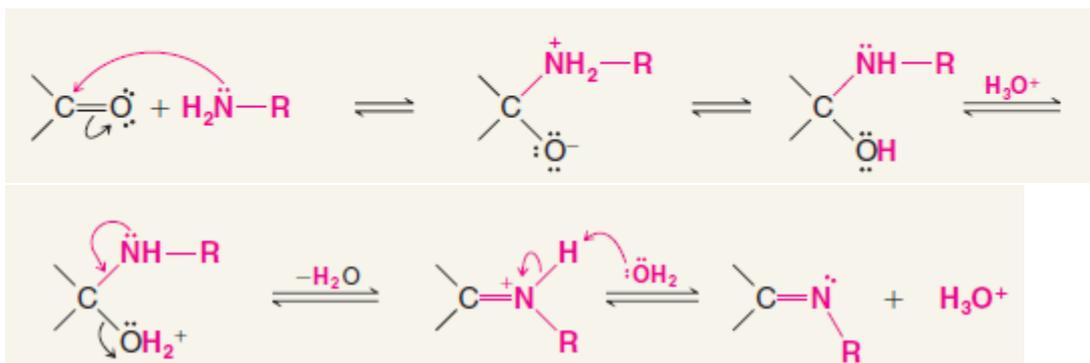


c) Qual o produto e o mecanismo da reação de 1 com amônia. (Se necessário utilize catalisador)

Produto:



Mecanismo:



ANALITICA

Questão 1

- a) $\text{Fe} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$
- b) $4\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{S}^{2-} + 11,5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 1,5 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 11\text{OH}^-$
- c) A reação produz 6e^- para cada FeO_4^{2-} . A reação com o sulfeto requer 4FeO_4^{2-} para consumir o 3S^{2-} .
 $(6 \text{e}^- / \text{FeO}_4^{2-})(4\text{FeO}_4^{2-} / 3\text{S}^{2-}) = 8 \text{e}^- / 3\text{S}^{2-}$
A corrente fornece
 $[(16,0 \text{ C/s})(3600 \text{ s})] / (96485 \text{ C/mol}) = 0,597 \text{ mol e}^-$
Que reagirá com
 $(0,597 \text{ mol e}^-) / (8 \text{ mol e}^- / \text{mol S}^{2-})$
- d) $(0,0746 \text{ mol S}^{2-}) / (0,010 \text{ mol S}^{2-} / \text{L}) = 7,46 \text{ L}$

Questão 2

$$K_b = 1,75 \times 10^{-5} \quad K_w = K_a \cdot K_b \quad K_a = (K_w / K_b) = (1,00 \times 10^{-14} / 1,75 \times 10^{-5}) = 5,69 \times 10^{-10}$$

$$\text{Em pH} = 10,38 \quad [\text{H}^+] = 10^{-10,38} = 4,17 \times 10^{-11}$$

$$\alpha_{\text{BH}^+} = [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_a) =$$
$$= 4,17 \times 10^{-11} / (4,17 \times 10^{-11} + 5,69 \times 10^{-10}) = 0,068$$

$$\alpha_{\text{B}} = K_a / ([\text{H}^+] + K_a) =$$

$$\text{Em pH} = 10,00 \quad [\text{H}^+] = 10^{-10,00} = 1,00 \times 10^{-10}$$

$$\alpha_{\text{B}} = 5,69 \times 10^{-10} / (1,00 \times 10^{-10} + 5,69 \times 10^{-10}) = 0,85$$

Questão 3

Volume total no ponto de equivalência = 50 mL + 25 mL = 75 mL

Erro de titulação, menor que 0,05 mL

Calculando o volume total com o erro de titulação = 75,05 mL

Concentração de KOH com o erro de titulação = (0,005 mmol KOH) / 75,05 mL = $6,66 \times 10^{-5}$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 4,17$$

$$\text{pH} = 14 - 4,17 = 9,82$$

5% ($\pm 0,491$)

Intervalo de pH = 9,326 a 10,31

Indicador: Timolftaleína